

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-60419

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
	5 3 6 N	7215-5D		
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/26	5 3 1	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	X
審査請求 未請求 請求項の数11(全 9 頁)				

(21)出願番号 特願平5-17968

(22)出願日 平成5年(1993)1月8日

(31)優先権主張番号 特願平4-179267

(32)優先日 平4(1992)6月12日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 富永 淳二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 原谷 進

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 繁田 徳彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 光記録媒体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 光ビームに対する記録層の相対速度が低い場合のC/Nおよび繰り返し記録特性を改善し、また、C/D規格に対応した再生を可能とする。

【構成】 記録層が、A(Aは、Agおよび/またはAuである)、B(Bは、Inである)、C(Cは、Teおよび/またはSeである)、MI(MIは、Sbおよび/またはBiである)およびMII(MIIは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である)を含み、これらの原子比が下記式で表わされる光記録媒体。

式 $\{ (A_a B_b C_{1-a-b})_x M I_{1-x} \}_{1-y} M I I_y$

(上記式において、 $0.01 \leq a < 0.50$ 、 $0.01 \leq b < 0.50$ 、 $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.20$ である)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層を有し、光ビーム照射により前記記録層の結晶状態が変化して情報の記録および消去が行なわれる光記録媒体であって、

前記記録層が、A (Aは、Agおよび/またはAuである)、B (Bは、Inである)、C (Cは、Teおよび/またはSeである)、MI (MIは、Sbおよび/またはBiである) およびMII (MIIは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である) を含む記録材料を含有し、前記記録材料中における各元素の原子比が下記式で表わされることを特徴とする光記録媒体。

式 $\{ (A_a B_b C_{1-a-b})_x MI_{1-x} \}_{1-y} MII_y$

(上記式において、

$0.01 \leq a < 0.50$ 、

$0.01 \leq b < 0.50$ 、

$0.30 \leq x \leq 0.70$ 、

$0.001 \leq y \leq 0.20$

である)

【請求項2】 前記基板上に、下部誘電体層、前記記録層、上部誘電体層および反射層をこの順で有する請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 前記下部誘電体層が、屈折率の異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1個含み、前記積層体において屈折率のより高い誘電体層が基板側に存在する請求項2の光記録媒体。

【請求項4】 前記積層体において、屈折率のより高い誘電体層の波長400～850nmでの屈折率が2以上であり、屈折率のより低い誘電体層の波長400～850nmでの屈折率が2未満である請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 前記上部誘電体層の波長400～850nmでの屈折率が2以上である請求項2ないし4のいずれかの光記録媒体。

【請求項6】 前記反射層上に有機系の物質を含む保護層を有する請求項2ないし5のいずれかの光記録媒体。

【請求項7】 光ビームに対する記録層の相対速度が1.2～2.8m/sで使用される請求項1ないし6のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項8】 前記記録層中に、前記記録材料に加え誘電体材料を含有する請求項1ないし7のいずれかの光記録媒体。

【請求項9】 記録層中に含有される誘電体材料の波長400～850nmでの屈折率が1.4以上である請求項8の光記録媒体。

【請求項10】 記録材料/(記録材料+誘電体材料)が50体積%以上である請求項8または9の光記録媒体。

【請求項11】 請求項8ないし10のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、記録材料のターゲットと誘電体材料のターゲットとを用いて記録層を多元スパ

2

ッタ法により製造するに際し、前記各ターゲットに対して1～10rpmの速度で基板を相対的に回転させながらスパッタを行なうことを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、記録層の結晶状態の変化を利用して情報の記録および消去を行なう光記録媒体と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型の光記録媒体は、レーザー光を照射することにより記録層の結晶状態を変化させ、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出するものである。相変化型の光記録媒体は単一の光ビームによるオーバーライトが可能であり、また、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

【0003】 相変化型の光記録媒体には、結晶状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te系材料が用いられることが多いが、最近、カルコバイライトと呼ばれる化合物を応用することが提案されている。

【0004】 カルコバイライト型化合物は化合物半導体材料として広く研究され、太陽電池などにも応用されている。カルコバイライト型化合物は、化学周期律表を用いるとIb-IIb-VIb₂やIIb-IVb-Vb₂で表わされる組成であり、ダイヤモンド構造を2つ積み重ねた構造を有する。カルコバイライト型化合物はX線構造解析によって容易に構造を決定することができ、その基礎的な特性は、例えば月刊フィジクスvol.8, No.8, 1987, pp-441や、電気化学vol.56, No.4, 1988, pp-228などに記載されている。

【0005】 これらのカルコバイライト型化合物の中で特にAgInTe₂は、SbやBiを用いて希釈することにより、線速度7m/s前後の光記録媒体の記録層材料として使用できることが知られている(特開平3-240590号公報、同3-99884号公報、同3-82593号公報、同3-73384号公報等)。具体的には、特開平3-240590号公報では、(AgInTe₂)_{1-a}M_a (MはSbおよび/またはBiであり、 $0.30 \leq a \leq 0.92$)を主成分とし、AgInTe₂相とM相との混相である記録層を有する情報記録媒体が提案されている。同公報では、レーザー書き込み感度の向上、消去感度の向上、記録-消去のくり返し性能向上、消去比の向上などを効果に挙げている。

【0006】 ところで最近、コンパクトディスク(CD)と同じ線速度(1.2～1.4m/s程度)で記録・再生が可能な光記録ディスクが、光学系を追加ないし変

更するだけでCDと駆動装置を共用できるために注目されている。このような光記録ディスクとしては、例えば、記録層に有機色素を用いた追記型の光記録ディスクや光磁気記録ディスクなどが開発されているが、上記した相変化型の光記録ディスクは書き換えが可能でしかも駆動装置の光学系の構成が単純なので、このような用途に好適であると考えられる。

【0007】上記した特開平3-240590号公報では、実施例においてディスクの線速度を7m/sとして記録を行なっているが、CDと同等の線速度で使用する、線速度7m/sの場合に比べて良好なC/Nが得られず、また、繰り返し記録特性も低くなってしまう。CDのように遅い線速度で相変化型光記録ディスクを使用すると、レーザービームによる熱の影響が照射領域外にまで及ぶことになる。相変化型光記録媒体では、レーザービームにより加熱された領域が急速に冷却されて非晶質や微結晶状態となることにより信号が記録されるが、信号記録部が長い11T信号などの記録部では、線速度が遅いと照射終了領域が隣接する照射部の影響を受けて引き続き僅かに加熱されるため、徐冷状態となってしまう。このため、良好なC/Nが得られなくなり、また、良好な繰り返し記録特性も得られなくなる。

【0008】このような問題を解決するためには、結晶転移速度（非晶質ないし微結晶が粗大結晶に成長する速度）の遅い材料を記録層に用いて、結晶転移が可能な冷却速度の範囲を広げることが必要とされる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、カルコパイライト型化合物を利用した(Ag, Au)In(Te, Se)₂-(Sb, Bi)系の記録層を用いた相変化型光記録媒体において、記録層の結晶転移速度を低下させることにより、光ビームに対する記録層の相対速度が低い場合のC/Nおよび繰り返し記録特性を改善することを目的とし、また、CD規格に対応した再生を可能とすることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(11)の本発明により達成される。

(1)基板上に記録層を有し、光ビーム照射により前記記録層の結晶状態が変化して情報の記録および消去が行なわれる光記録媒体であって、前記記録層が、A(Aは、Agおよび/またはAuである)、B(Bは、Inである)、C(Cは、Teおよび/またはSeである)、MI(MIは、Sbおよび/またはBiである)およびMII(MIIは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である)を含む記録材料を含有し、前記記録材料中における各元素の原子比が下記式で表わされることを特徴とする光記録媒体。

式 $\{(A_a B_b C_{1-a-b})_x MI_{1-x}\}_{1-y} MII_y$
(上記式において、

$0.01 \leq a < 0.50$ 、

$0.01 \leq b < 0.50$ 、

$0.30 \leq x \leq 0.70$ 、

$0.001 \leq y \leq 0.20$

である)

(2)前記基板上に、下部誘電体層、前記記録層、上部誘電体層および反射層をこの順で有する上記(1)の光記録媒体。

(3)前記下部誘電体層が、屈折率の相異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1個含み、前記積層体において屈折率のより高い誘電体層が基板側に存在する上記(2)の光記録媒体。

(4)前記積層体において、屈折率のより高い誘電体層の波長400～850nmでの屈折率が2以上であり、屈折率のより低い誘電体層の波長400～850nmでの屈折率が2未満である上記(3)の光記録媒体。

(5)前記上部誘電体層の波長400～850nmでの屈折率が2以上である上記(2)ないし(4)のいずれかの光記録媒体。

(6)前記反射層上に有機系の物質を含む保護層を有する上記(2)ないし(5)のいずれかの光記録媒体。

(7)光ビームに対する記録層の相対速度が1.2～2.8m/sで使用される上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の光記録媒体。

(8)前記記録層中に、前記記録材料に加え誘電体材料を含有する上記(1)ないし(7)のいずれかの光記録媒体。

(9)記録層中に含有される誘電体材料の波長400～850nmでの屈折率が1.4以上である上記(8)の光記録媒体。

(10)記録材料/(記録材料+誘電体材料)が50体積%以上である上記(8)または(9)の光記録媒体。

(11)上記(8)ないし(10)のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、記録材料のターゲットと誘電体材料のターゲットとを用いて記録層を多元スパッタ法により製造するに際し、前記各ターゲットに対して1～10rpmの速度で基板を相対的に回転させながらスパッタを行なうことを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【0011】

【作用および効果】(Ag, Au)In(Te, Se)₂-(Sb, Bi)系組成に上記したMIIを添加することにより結晶転移速度が著しく低下する。このため、線速度の低い光記録ディスクに本発明を適用したとき、良好なC/Nが得られ、また、繰り返し記録特性も向上する。

【0012】(Ag, Au)In(Te, Se)₂は、特開平3-240590号公報や同3-73384号公報などに示されるように、黄銅鉱(Chalcopyrite)型構

造や閃亜鉛鉱 (Zincblende) 型構造における微結晶—粗大結晶間転移や結晶—非晶質間転移などにより反射率が変化すると考えられている。本発明により添加されるMIIは、結晶構造の変化を阻害することにより結晶転移速度を低下させると考えられる。

【0013】また、記録層を、記録材料と誘電体材料とが混合している構成とすれば、非晶質ないし微結晶のときの反射率が著しく低下してモジュレーションが著しく向上する。これは、記録材料と誘電体材料との混合記録層では、厚くした場合でも光吸収量の低下を防ぐことができるためである。記録材料は、屈折率 n が4~6程度 (非晶質状態が4、結晶状態が6)、吸収係数 k が2.2~3.3程度 (非晶質状態が2.2、結晶状態が3.3) であり、誘電体は比較的高屈折率のもので n が2.3~2.7程度である。誘電体材料は記録材料中に分散していると考えられるが、このような記録層では、屈折率 n は混合比率に応じて低下するが、吸収係数 k は急激に低下するので記録層の単位厚さ当たりの光吸収率が著しく低下する。このため記録層を厚くすることができ、これにより戻り光の位相差効果が拡大されて、結晶時と微結晶または非晶質時との反射率差が拡大し、十分大きなモジュレーションが得られる。

【0014】本発明の光記録媒体は、基板上に、通常、下部誘電体層、記録層、上部誘電体層、反射層および樹脂製の保護層をこの順で有するが、下部誘電体層を高屈折率層と低屈折率層とからなる積層体を含むものとすれば、反射率が著しく向上してCD規格に対応する再生が可能となる。

【0015】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0016】本発明の光記録媒体は、基板上に記録層を有し、光ビーム照射により前記記録層内の記録材料の結晶状態が変化して情報の記録および消去が行なわれる光記録媒体であり、前記記録材料が、A (Aは、Agおよび/またはAuである)、B (Bは、Inである)、C (Cは、Teおよび/またはSeである)、MI (MIは、Sbおよび/またはBiである) およびMII (MIIは、Ti、Zr、Hf、 \sqrt{V} Nb、Ta、 \sqrt{Mn} 、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である) を含み、前記記録材料中における各元素の原子比が下記式で表わされることを特徴とする。

式 $\{(A_a B_b C_{1-a-b})_x MI_{1-x}\}_{1-y} MII_y$
上式において、 $0.01 \leq a < 0.50$ 、好ましくは $0.20 \leq a < 0.40$ 、 $0.01 \leq b < 0.50$ 、好ましくは $0.03 \leq b < 0.20$ 、 $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、好ましくは $0.40 \leq x \leq 0.60$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.20$ 、好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.01$ である。

【0017】A、BおよびCは、カルコパイライト型化

合物の化学量論組成、すなわち ABC_2 の比率で含まれることが好ましいが、上記式に示すように偏倚していてもよい。ただし、 a または b が上記範囲を外れると、相変化に伴う反射率変化が小さくなる。また、 x が上記範囲未満となると、結晶転移速度が速くなって1.2~2.8 μ s程度の遅い線速度では十分なC/Nが得られなくなり、 x が上記範囲を超えると、相変化に伴う反射率変化が小さくなって十分な反射率差を確保できなくなる。

【0018】MIIの含有量を表わす y が上記範囲未満となると、結晶転移速度が速くなりすぎるので、遅い線速度で信号長の長い11T信号などを記録する際に良好なC/Nが得られなくなり、繰り返して記録特性も不良となる。 y が上記範囲を超えると、記録特性が不良となり、相対的な信号強度がとれなくなる。なお、結晶転移速度低下効果は、MIIのうちTiおよびV、特にTiが高い。また、高温・高湿などの悪条件下での信頼性を向上させる効果は、VおよびTiが良好であり、特にVは信頼性向上効果が極めて高い。従って、TiおよびVの1種以上、特にVがMII全体の80原子%以上、特に100原子%を占めることが好ましい。

【0019】なお、MI中のSbとBiとの比率に特に制限はない。

【0020】記録層中には、上記した各元素に加え、例えば、微量不純物として、Cu、Ni、Zn、Fe、O、N、C等の他の元素が含まれていてもよいが、これらの元素の合計含有量は0.05原子%以下であることが好ましい。

【0021】本発明には、記録材料に加えて誘電体材料を記録層中に含有する構成も含まれる。記録層中に含有される誘電体材料は特に限定されず、例えば、 SiO_2 等の酸化ケイ素や Si_3N_4 等の窒化ケイ素、ZnS等の硫化亜鉛、あるいはこれらの混合物など、透明な各種セラミックスを用いればよく、また、各種ガラスなどを用いてもよい。また、例えば、La、Si、OおよびNを含有する所謂LaSiONや、Si、Al、OおよびNを含有する所謂SiAlON、あるいはYを含有するSiAlON等も好ましく用いることができる。これらの中では、例えば波長400~850nmの範囲での屈折率が1.4以上であるものが好ましく、特に屈折率が2以上であるものが好ましい。なお、上記波長範囲は、現在のCDプレーヤの使用波長である780nmを含むものであり、本発明の光記録媒体に対し好ましく使用される波長範囲である。使用する誘電体材料は、具体的にはZnSと SiO_2 との混合物、ZnSと Si_3N_4 との混合物、ZnSと Ta_2O_5 との混合物などが好ましい。記録層中における各材料の含有比率は、記録材料/(記録材料+誘電体材料)が好ましくは50体積%以上、より好ましくは60~80体積%である。記録材料の比率が高過ぎると、記録層の吸収係数が大きくなって記録層を厚くすることが

できず、十分な干渉効果が得られなくなって高モジュレーションが得られない。また、記録材料の比率が低すぎると、記録層の吸収係数が小さくなりすぎて相変化による反射率差が小さくなり、モジュレーションが低下してしまう。

【0022】なお、記録材料の吸収係数 k は、結晶状態のときが3.3程度、微結晶ないし非晶質のときが2.2程度であり、記録材料/誘電体材料=3/1の混合記録層では、結晶状態のときが1.2程度、微結晶ないし非晶質のときが0.6程度まで低下する。

【0023】記録層の厚さは特に限定されないが、高反射率と高モジュレーションを得るためには、通常、100~2000Å、特に150~1500Åとすることが好ましい。

【0024】記録層の形成方法は特に限定されず、スパッタ法や蒸着法などから適宜選択すればよいが、記録材料と誘電体材料とを含有する記録層は、ターゲットを複数個用いる多元スパッタ法により形成することが好ましい。この場合、通常、記録材料のターゲットと誘電体材料のターゲットとを用いる。そして、これらのターゲットを基板に対向するように並べ、各ターゲットに対して基板を相対的に回転させながらスパッタを行なう。このとき、基板のターゲットに対する相対回転速度は1~10rpmとすることが好ましい。回転速度が低すぎると記録層内での両材料の分散が不均一となる。また、回転速度が高すぎると、分散度がよくなりすぎて結晶化の際の結晶成長が阻害されてしまう。なお、このような方法に限らず、記録材料と誘電体材料との複合ターゲットを用いてもよい。スパッタ法を用いて形成された記録層中では、通常、記録材料中に誘電体材料の粒子が分散した構造となっておりと考えられる。

【0025】本発明の光記録媒体の好ましい構成例を図1に示す。同図において光記録媒体1は、基板2上に下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。

【0026】この構成の光記録媒体では基板2を通して記録層4に光ビームが照射されるので、基板2は、用いる光ビームに対して実質的に透明である材質、例えば、樹脂やガラスなどから構成することが好ましい。これらのうち、取り扱いが容易で安価であることから、基板の材質としては樹脂が好ましい。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリオレフィン等の各種樹脂を用いればよい。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、その厚さは、通常、0.5~3mm程度、直径は50~360mm程度である。基板の表面には、トラッキング用やアドレス用等のために、グルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0027】誘電体層は、記録層の保護作用を有する他、記録後、記録層に残った熱を熱伝導により速やかに

放出する作用も有する。下部誘電体層3および上部誘電体層5に用いる誘電体は特に限定されず、例えば、記録層中に含まれ得る誘電体材料として挙げたものから適宜選択すればよいが、好ましくは前述した比較的高屈折率のものを用いる。そして、下部誘電体層3の厚さを500~3000Å程度とし、上部誘電体層5の厚さを100~500Å程度または800~2000Å程度とすることが好ましい。このような厚さ範囲とすることにより、高モジュレーションが得られる。上部誘電体層5の厚さが前者のときには、記録時の記録層の冷却速度が比較的速くなるいわゆる急冷型となるため、記録ビットのエッジが明瞭となってジッターが低くなる。一方、上部誘電体層5の厚さが後者の場合には、記録時の記録層の冷却速度が比較的遅くなるいわゆる徐冷型となるため、記録パワーが低くて済む。誘電体層はスパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0028】反射層6の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの高反射率金属から構成すればよい。反射層の厚さは、300~1500Åとすることが好ましい。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率が得にくくなる。また、前記範囲を超えても反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0029】保護層7は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1~100μm程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

【0030】本発明の光記録媒体において、高反射率を得てCD規格に対応した再生を可能とするためには、下部誘電体層が屈折率の相異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1個含み、前記積層体において屈折率のより高い誘電体層が基板側に存在する構成とすることが好ましい。この構成における好ましい例を図2に示す。図2において光記録媒体1は、基板2上に高屈折率層31、低屈折率層32、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。この構成では、高屈折率層31および低屈折率層32が上記積層体となる。

【0031】高屈折率層31を構成する誘電体材料は、上記した記録層に含有させることが好ましい誘電体材料と同様に比較的高屈折率のもの、例えば、波長400~850nmでの屈折率が2以上であるものが好ましい。

【0032】低屈折率層32を構成する誘電体材料は、比較的低屈折率のもの、例えば、波長400~850nmでの屈折率が2未満のものが好ましい。このような誘電

体材料としては、 SiO_2 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LiF_2 やこれらの混合物などが好ましい。なお、このような積層体を2層以上設ければさらに反射率が向上するが、積層体数が多すぎるとモジュレーションの低下が著しくなるため、積層体の数は1~2個とすることが好ましい。

【0033】高屈折率層31の厚さは500~1500 Å とすることが好ましく、低屈折率層32の厚さは300~1500 Å とすることが好ましい。また、積層体を2個設ける場合には、基板側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750~900 Å、より好ましくは800~850 Å、低屈折率層が好ましくは400~500 Å であり、記録層側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750~900 Å、より好ましくは800~850 Å、低屈折率層が好ましくは1000~1400 Å、より好ましくは1200~1300 Å である。

【0034】基板2、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7については、図1に示す構成例と同様であるが、記録層4の厚さは、記録材料単独から構成される場合には150~500 Å、さらに誘電体材料が含まれる場合には200~1000 Å とすることが好ましく、また、上部誘電体層5は前述した屈折率2以上の比較的高屈折率の誘電体材料で構成することが好ましい。

【0035】本発明の光記録媒体では、記録および再生は以下のようにして行なわれる。

【0036】本発明の光記録媒体は、初期化された状態では記録層全面が結晶化している。結晶化状態の記録層に記録用光ビーム（レーザー光ビーム）を照射することにより、照射部位は溶融する。そして、記録用光ビーム通過後に前記部位の温度は急速に下がるので、前記部位は実質的に非晶質化ないし微結晶化して信号記録部となる。本発明の光記録媒体では、記録層の結晶転移速度（非晶質ないし微結晶が形成され粗大結晶に成長する速度）が遅いので、記録層に対する記録用光ビームの相対速度が低く照射部位の冷却速度が比較的低くなる場合でも確実な記録がなされ、高いC/Nが得られる。また、繰り返し記録によるC/N低下が抑えられる。

【0037】一方、記録情報を書き換えるときには、新たに書き込む信号の記録部位において記録用光ビームを照射し、その他の部位では消去用光ビームを連続的に照射する。消去用光ビームの照射部位の温度は上昇するが、消去用光ビームは記録用光ビームに比べ低パワーなので到達温度は相対的に低く記録層の融点を超えない温度である。しかし、消去用光ビームの照射領域は広いので、蓄熱効果により温度勾配がなだらかになって冷却速度が上記結晶転移速度より遅くなり、結晶質が形成される。記録部位は記録用光ビームの照射によって一旦溶融するが、このときの熱は反射層方面に急速に拡散してしまうため、非晶質ないし微結晶状態を維持できる。従っ

て、書き換えの際には、照射前の状態が結晶質であっても非晶質ないし微結晶であっても、記録用光ビーム照射部位は全て非晶質ないし微結晶となり、また、消去用光ビーム照射部位は全て結晶質となり、オーバーライト記録が可能となる。なお、このようなオーバーライト記録において、単一の光ビームを変調することにより、記録用光ビームと消去用光ビームとを照射することが可能である。

【0038】記録用光ビームは、パルス状に照射することが好ましい。一つの信号を少なくとも2回の照射で記録することにより記録部位の蓄熱が抑制され、記録部位後端部の膨れ（ティアドロップ現象）を抑えることができるので、C/Nが向上する。また、パルス状照射により消去率も向上する。

【0039】なお、記録層が誘電体材料を含有する場合でも、光ビーム照射による記録材料の変化は上記したとおりである。

【0040】記録用光ビームのパワー P_w 、消去用光ビームのパワー P_e の具体的値は実験的に決定することができるが、 P_w および P_e それぞれの好ましい範囲は以下になる。

【0041】図1の構成において記録層が記録材料単独または誘電体材料を含むとき、上部誘電体層5が薄く上記した急冷型である場合には、 P_w が12mW以上、 P_e が4~7mWであり、上部誘電体層5が厚く上記した徐冷型である場合には、 P_w が8~14mW、 P_e が2~4mWである。

【0042】図2の構成において記録層が記録材料単独からなるとき、急冷型では P_w が30mW以上、 P_e が18~25mWであり、徐冷型では P_w が15~20mW、 P_e が8~10mWである。

【0043】図2の構成において記録層が誘電体材料を含むとき、急冷型では P_w が30mW以上、 P_e が20mW以上であり、徐冷型では P_w が12~18mW、 P_e が6~10mWである。

【0044】再生用光ビームは、記録層の結晶状態に影響を与えない低パワーの光ビームである。

【0045】なお、非晶質ないし微結晶からなる信号記録部は、結晶質の未記録部に比べ反射率が低くなる。

【0046】本発明の光記録媒体では、上記各光ビームに対する記録層の相対速度を1.2~2.8m/s程度、特に、CDの線速度と同等の1.2~1.4m/sとすることが好ましい。この範囲の線速度において良好なC/Nと繰り返し記録特性が得られる。

【0047】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0048】＜実施例1＞洗浄したSi基板をスパッタリング装置にセットし、チャンバ内を約 3×10^{-3} Paまで減圧した後、2.2W/cm²のパワーでRFスパッタを

11

行ない、厚さ200Åの記録層を形成した。スパッタターゲットには、Sbターゲットの表面にAg、In、TeおよびVの各チップを貼ったものを用いた。この記録層の組成(原子比)をICPにより測定したところ、下記表1に示すサンプルNo. 1と同じであった。

【0049】次に、記録層の酸化を防止するために、1000Å厚のSiO₂膜をスパッタ法により記録層上に形成した。スパッタ終了後、大気中に取り出し、250℃のオーブンで5分間加熱した後、冷却した。次いで、SiO₂膜表面にスコッチテープを貼付した後、拡散ポンプ用のオイル中に完全に浸漬し、オイル中でテープを剥離した。このとき、SiO₂膜はテープと共に記録層表面から剥離した。

【0050】次いで、オイル中において、記録層の表面を走査型トンネル顕微鏡(STM)により調べた。STMの針と基板との間の電圧は-0.05Vとし、電流は1.2nAとした。記録層表面のSTM写真を図3に示す。この写真から、記録層が結晶化していることがわかる。

【0051】また、射出成形によりグループを同時形成した直径133mm、厚さ1.2mmのディスク状ポリカーボネート基板2の表面に、下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を形成し、図1の構成をもち表1に示される組成の記録層を有する光記録ディスクサンプルを作製した。下部誘電体層および上部誘電体層は、ZnSおよびSiO₂をターゲットとしてスパッタ法によりそれぞれ2000Åおよび200Åの厚さに形成した。ZnS:SiO₂(モル比)は0.85:0.15とした。これらの誘電体層の波長780nmにおける屈折率は、2.7であった。記録層は上*30

12

*記と同様にしてRFスパッタにより形成し、その厚さは220Åとした。反射層はAuをターゲットに用いてスパッタ法により形成し、その厚さは1000Åとした。保護層は、紫外線硬化型樹脂をスピンコート法により塗布後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の保護層厚さは5μmであった。

【0052】次いで、非晶質の記録層に7.0mWのレーザー光を照射し、記録層を結晶化させて初期化した。

【0053】次いで、各サンプルをCDと同等の線速度(1.4m/s)で回転させながら、CD信号(11T信号(196kHz))を記録し、その再生信号のC/Nを測定した。また、11T信号のオーバーライトを100回繰り返した後のC/Nを測定した。なお、記録用光ビームのパワーP_Wは13.0mW、消去用光ビームのパワーP_Eは6.0mW、再生用光ビームのパワーは1.0mWとした。これらの光ビームの波長は、780nmとした。

【0054】また、各サンプルのモジュレーション(Mo)を測定した。モジュレーションは、{(未記録部の反射率-記録部の反射率)/未記録部の反射率}として求めた。

【0055】また、各サンプルの消去率を求めた。消去率は、(消去用光ビーム照射後のC/N-記録後のC/N)として求めた。なお、記録信号は11T信号とした。また、パルス記録後の消去率も求めた。パルス記録では、デューティー比50%の矩形波状に8回の照射をして11T信号を記録した。

【0056】これらの結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

サンプル No.	組成(原子比)	C/N(dB)		Mo (%)	消去率(dB)	
		初期	100回後		連続	パルス
1	{(Ag _{0.278} In _{0.061} Te _{0.881}) _{0.483} Sb _{0.527} } _{0.996} V _{0.004}	62	56	62	-27	-35
2	{(Ag _{0.323} In _{0.054} Te _{0.623}) _{0.441} Sb _{0.559} } _{0.995} V _{0.005}	60	55	60	-27	-33
3(比較)	{(Ag _{0.280} In _{0.082} Te _{0.638}) _{0.481} Sb _{0.519} } _{0.9985} V _{0.0005}	59	37	65	-23	-20
4(比較)	{(Ag _{0.286} In _{0.077} Te _{0.627}) _{0.473} Sb _{0.527} } _{0.733} V _{0.267}	53	36	32	-22	-22

【0058】表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、Vの添加量が本発明範囲内であるサンプルではC/Nが高くモジュレーションも高い。また、オーバーライトを繰り返した後のC/Nも良

※好である。また、消去率も良好である。消去率は一般に-25dB以下であれば十分とされているので、本発明のサンプルでは良好な消去率が得られていることがわかる。特に、パルス記録を行なった場合には極めて良好な

消去率が得られている。

【0059】なお、Sbの少なくとも一部をBiに替えた場合でも同等の効果がみられた。また、Vの少なくとも一部をTiに替えた場合には、同等以上の効果が認められた。Agの少なくとも一部をAuに替えた場合は、Ag単独に比べ結晶化速度が若干遅くなったが、Vの添加量を増加することによってAg単独と同等の結果が得られた。Vの少なくとも一部を、Zr、Hf、Nb、Ta、Mn、WおよびMoの1種以上に替えた場合にも本発明の効果が認められた。

【0060】また、表1に示される本発明のサンプルと、Vを添加しない比較サンプルとを、80℃・80% RHの条件下で保存して、記録層の劣化を調べた。この結果、Vを添加した本発明のサンプルでは200時間以上変化が見られなかったのに対し、比較サンプルでは20時間で記録層に劣化が認められた。具体的には、非晶質状態の記録部に結晶化が生じ、未記録状態（結晶状態）の反射率に近づく傾向が認められた。

【0061】＜実施例2＞図2に示される構成の光記録ディスクサンプルを作製した。高屈折率層31は実施例1の誘電体層と同じ材質とし、厚さは800Åとした。低屈折率層32はSiO₂（波長780nmにおける屈折率が1.45）とし、スパッタ法により厚さ1200Åに形成した。記録層4は表1のサンプルNo. 1と同じ組成とし、スパッタ法により厚さ200Åに形成した。上部誘電体層5は実施例1と同じ材質としたが、このサンプルは高反射率となり記録層の光吸収率が低下するので、記録感を向上させるために上部誘電体層5の厚さを1600Åとして徐冷構造とした。これらの他は実施例1と同様とした。

【0062】このサンプルについて、実施例1と同様なパルス記録法を用いて反射率およびモジュレーションを求めた。ただし、記録用光ビームのパワーP_wは18.0mW、消去用光ビームのパワーP_eは8.0mWとした。この結果、未記録部（結晶状態）の反射率は66%（CD規格では65%以上）、モジュレーションは62%（CD規格では60%以上）であり、CD規格を満足する値であった。また、このサンプルにCD信号であるEFM信号を記録したところ、CDプレーヤで再生可能であった。また、消去率も-25dB以下と良好であり、100回のオーバーライト後もジッターは25nsec以下であり、十分に小さいものであった。

【0063】＜実施例3＞誘電体材料を含有する記録層を有する光記録ディスクを作製した。記録層は、実施例1のサンプルNo. 1の記録層形成に用いたターゲットと誘電体層形成に用いたターゲットとを使用し、基板を5rpmで回転させながらスパッタ法により形成した。なお、記録材料にはDCスパッタ法を、誘電体材料にはRFスパッタ法を用いた。形成された記録層は、記録材料／誘電体材料=3/1（体積比）であり、厚さは400Åであった。

10 【0064】ディスクは図2に示される構成とした。高屈折率層31、低屈折率層32および上部誘電体層5は実施例2と同材質とし、厚さはそれぞれ800Å、1000Åおよび1600Åとした。

【0065】このサンプルについて実施例2と同様な評価を行なった。ただし、記録用光ビームのパワーP_wは18.0mW、消去用光ビームのパワーP_eは8.0mWとした。この結果、未記録部（結晶状態）の反射率は70%、モジュレーションは68%であり、実施例2よりも高反射率かつ高モジュレーションを示した。また、消去率も-25dB以下と良好であり、100回のオーバーライト後もジッターは25nsec以下であり、十分に小さいものであった。

【0066】以上の実施例の結果から本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

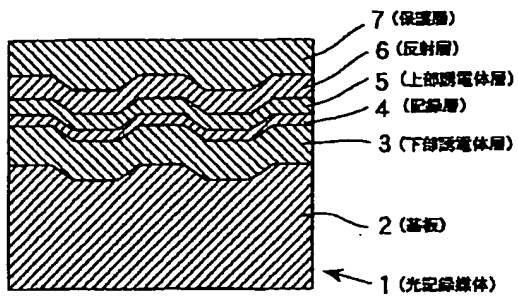
【図2】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

30 【図3】結晶構造を示す図面代用写真であって、記録層表面のSTM写真である。

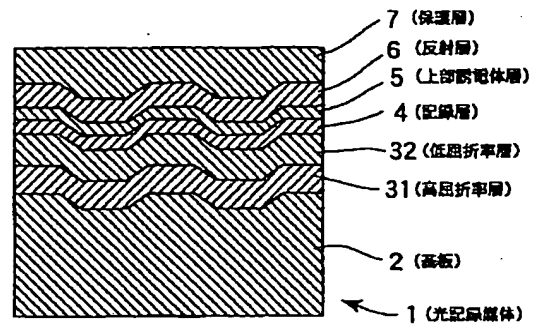
【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 下部誘電体層
- 31 高屈折率層
- 32 低屈折率層
- 4 記録層
- 5 上部誘電体層
- 6 反射層
- 7 保護層

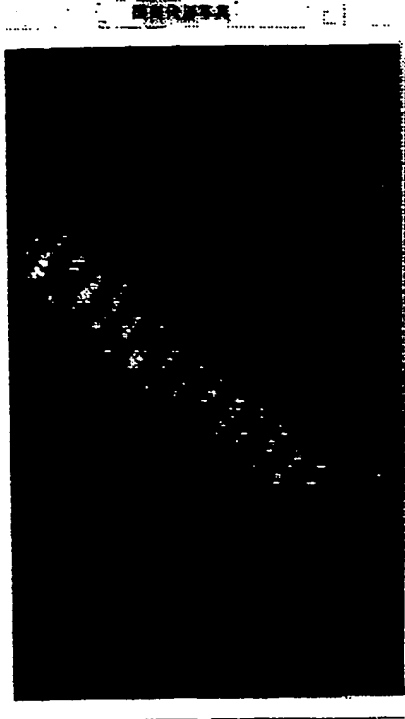
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.